BORSÄURE IN NAHRUNGSMITTELN.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

K. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

AM 10. DEZEMBER 1903

VON

JOHANNES PRESCHER

AUS GELNHAUSEN.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

WÜRZBURG.

C. J. BECKER'S UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI.

1904.

Dem Andenken
meiner unvergesslichen Eltern.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. L. Medicus vom Oktober 1901 bis August 1903 im technologischen Institut der Universität Würzburg ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn

Professor Dr. L. Medicus

für die mir bei Ausführung der Arbeit in liebenswürdigster Weise gewährte Unterstützung, sowie für das mir stets in so reichem Masse bezeugte Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Verbindungen des Bors sind über die ganze Erdoberfläche verbreitet und wie in der Erde, so kommt dasselbe ausser im Meerwasser, auch in Mineralwässern vor und gelangt aus der Ackererde in die Pflanzen, in deren Einzelbestandteilen und Produkten es sich fast regelmässig wiederfindet. Die in den Pflanzen enthaltenen Mengen Bor sind gering und auch die in Mineralwässern vorkommende Borsäure verschwindet gegenüber den reichen Fundstätten von Salzen der Borsäure in *Thibet* und *Nevada* odcr im Stassfurter Abraumsalz, sowie den Fumarolen *Toskanas*.

Die technische Verwendung von Borax und Borsäure hat ihren Aufschwung genommen, seitdem die antiseptische Wirkung beider Chemikalien erkannt worden war und der künstliche Zusatz von Borsäure zu Nahrungsmitteln, namentlich in der Fleischindustrie die ausgedehnteste Verwendung gefunden hat. Versuche über den schädigenden Einfluss einer solchen Konservierung auf Menschen und Tiere haben zu vielfach widersprechenden Resultaten [1]) geführt; vom Standpunkt der *Hygiene* steht man Zusätzen unschädlicher Mittel zu Nahrungs- und Genussmitteln zum Zwecke der Haltbarmachung nicht direkt feindlich gegenüber, sofern verdorbene oder in Zersetzung begriffene Waren dadurch nicht wieder verkäuflich gemacht werden. Bei dem Verbot von Fleischkonservierungsmitteln ist jedoch laut Bekanntmachung des Reichskanzlers vom 18. Febr. 1902 an erster Stelle auf Borsäure und deren Salze hingewiesen, deren Verwendung ohne Rücksicht auf eine schädigende Wirkung des Konservierungsmittels seitens der inländischen Fleisch-

---

[1]) Liebreich, Zeitschr. f. U. d. N. 1899. S. 894.
— — Therapeut. Monatsh. 1900. XIV, S. 367.
Lebbin, Chem. Centralblatt 1901. II 243
Küster, ebenda.
Rost, Zeitschr. f. d. U. d. N. 1902. 678.
Rubner, ebenda 680—83.

industrie sowohl wie auch für importierte Sendungen, wie z. B. amerikanisches Pökelfleisch mit dem 1. Oktober 1902 gesetzlich verboten worden ist.

Borsäurezusätze finden sich zuweilen in der Butter, der Margarine, im Fett, im Bier, Honig, Fruchtsäften, Marmeladen, Gewürzen, Kaffee, Kaviar, kurz den verschiedensten Nahrungs- und Genussmitteln. Der Milch zugesetzt wirkt Borax deshalb gefährlich, weil Fäulnisbakterien auf alkalischen Nährböden üppiger gedeihen können und Borsäure dem ausschliesslichen Nahrungsmittel kleiner Kinder zugesetzt, Anlass zu Erkrankungen geben kann.

Das natürliche Vorkommen der Borsäure in Früchten (Zitronen) und Fruchtsäften, im Hopfen und Bier, im Wein u. s. w. ist belanglos, denn die der Natur entstammenden Mengen Bor sind äusserst gering.

Die schwachsauer reagierende wässerige Lösung von Borsäure ist des äusserst schwachen Säurecharakters zufolge durch Basen nicht vollständig fällbar. Die wässerige Lösung der Alkaliborate reagiert alkalisch, neben freier Borsäure enthält sie, wenn die Lösung konzentriert ist, *Metaborat;* beim Verdünnen verhält sie sich, als ob neben freier Säure nur *Natriumhydroxyd* vorhanden wäre;

$$Na_2B_4O_7 + 3\,H_2O \rightleftarrows 2\,NaBO_2 + 2\,H_3BO_3$$
$$NaBO_2 + 2\,H_2O \rightleftarrows NaOH + H_3BO_3$$

Dieses verschiedene Verhalten der borsauren Salze hängt vom Verdünnungsgrad und der herrschenden Temperatur ab, denn je verdünnter und wärmer eine Boraxlösung ist, umso leichter verläuft obige Reaktion im Sinne von links nach rechts, während der umgekehrte Fall eintritt, wenn die Temperatur ab- und die Konzentration zunimmt.

Borsäure aus ihrer wässerigen Lösung quantitativ auszufällen ist, wie gesagt, nicht möglich.

Die bekannten Gruppenreagentien für Säurefällung, Silbernitrat und Baryumchlorid erzeugen in konzentrierten Boraxlösungen zwar Niederschläge, neben dem betr. Borat enthält die Lösung hydrolytischer Spaltung zufolge jedoch stets freie Borsäure. Auch bei Fällung als Calciumborat tritt weitgehende hydrolytische Spaltung ein, gleichviel ob in neutraler oder essigsaurer Lösung gefällt wurde und ob auf 1 Molekül Borax 1 Mol. Calciumacetat oder 2 Mol. gewählt wurden.

Die Möglichkeit, ein unlösliches Calciumborat zu erhalten, wäre denkbar, wenn die Fällung nach der Gleichung

$$Na_2B_4O_7 + Ca(C_2H_3O_2)_2 = CaB_4O_7 + 2\,C_2H_3NaO_2$$

oder

$$Na_2B_4O_7 + 2\,Ca(C_2H_3O_2)_2 + H_2O = 2\,Ca(BO_2)_2 + 2\,Na(C_2H_3O_2) + 2\,C_2H_4O_2$$

verlaufen würde:

Man hätte bei vollständiger Fällung den Niederschlag nur mit verdünnter Schwefelsäure und Alkohol zu erwärmen, um die Umsetzung zu in Alkohol unlöslichem Gips und in Alkohol löslicher Borsäure zu bewirken.

$$CaB_4O_7 + H_2SO_4 + 5\,H_2O = CaSO_4 + 4\,H_3BO_3.$$

Beim Versuch, durch Fällen mit Zuckerkalklösung zu besseren Resultaten zukommen, war der hydrolysierende Einfluss des Wassers nicht minder hinderlich. Versuche mit Cadmiumsalzen und organischen Körpern, z. B. Chinin befriedigten ebensowenig.

Mit letzterem bereitete ich das schon 1830 von *Sérullas*[1]) erwähnte Chininborat, indem ich eine Auflösung einer bekannten Menge Chinin in Alkohol zu einer nicht überschüssigen, wässerigen heissen Borsäurelösung setzte, wobei sich nach dem Erkalten eine granulierte Masse abschied, deren gewichtsanalytische Bestimmung deutlich bewies, dass von einem bestimmten Verhältnis des Chininborats zu seinen Componenten nicht die Rede sein konnte; auch beim Eindampfen einer alkoholischen Lösung von Chinin mit Borsäure gingen 10 % und mehr der berechneten Menge letzterer verloren.

Endlich versuchte ich, ob es nicht möglich wäre, aus der alkoholischen Lösung der Borsäure mit Hilfe der bereits erwähnten Reagentien die Borsäure auszufällen, doch mussten auch diese, sowie Versuche mit Quecksilber- und Strontiumsalzen aufgegeben werden, da an eine quantitative Ausfällung nicht zu denken war.

Partheil[2]) hat in Gemeinschaft mit *Rose* die Ätherlöslichkeit der Borsäure zu einem direkt gewichtsanalytischen Verfahren ausgearbeitet, welches allen wissenschaftlichen, vor allem praktisch-technischen Zwecken entspricht. Die Methode selbst ist sehr einfach, nur wünscht die Technik statt komplizierter, leicht zerbrechlicher Apparate einfachere Hilfsmittel. *Partheil* gibt das Lösungsverhältnis für Borsäure in reinem, völlig trockenem Äther zu 0,077 % an, während wassergesättiger Äther schon 0,188 g Borsäure aufnimmt. Auf *Partheils* Methode der Äther-

---

[1]) Annales de chem. et de physique 1830 III. Bd., S. 282.
[2]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 34 3611.

perforation einer wässerigen, mit Salzsäure angesäuerten Borsäurelösung komme ich später zu sprechen, hier sollte sie einstweilen erwähnt sein, weil sie in bequemer Weise die Borsäure zu lösen bezw. zu eliminieren gestattet. Beim Fällen einer Borsäurelösung in Äther kann es sich nur darum handeln, ein in Äther selbst nicht unlösliches Reagens zu verwenden und vor allem, wenn die Fällung quantitativ sein soll, eine Substanz, welche beim Auswaschen mit Äther vollständig entfernbar ist. Setzt man z. B. Ammoniak zu einer Äther-Borsäurelösung, so entsteht momentan ein weisser Niederschlag von Ammoniumborat.

In einer Arbeit über das Verhalten von Pseudosäuren gegen Ammoniak hat *Dollfuss*[1]) den Schluss gezogen, dass, wenn eine Wasserstoffverbindung mit trockenem Ammoniakgas nicht direkt additiv ein Salz bilde, diese Wasserstoffverbindung eine Pseudosäure sei und darin erwähnt, dass alle echten, und zwar auch äusserst schwache Säuren in wasserfreien, nicht ionisierenden Lösungsmitteln durch trockenes Ammoniak direkt Ammonsalze erzeugen.

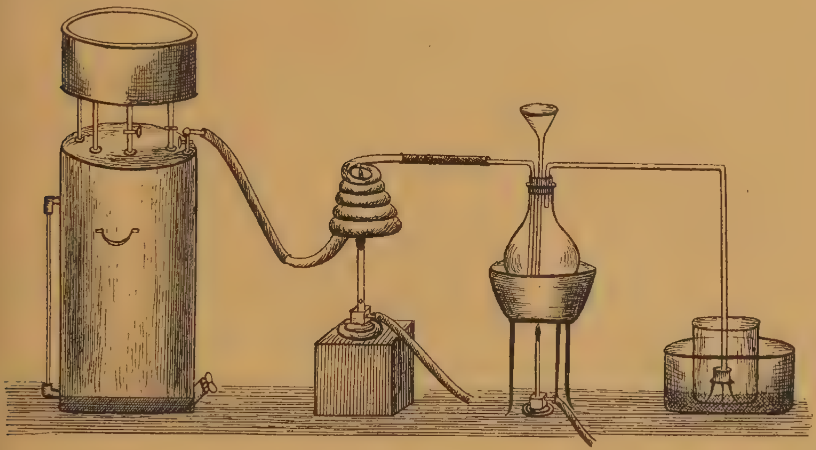
Versuch: Die Ausfällung von Ammoniumborat gelang nur dann vollständig, wenn ich die Fällung in ätherischer Lösung mit trockenem Ammoniak vornahm, während durch wässeriges Ammoniak zwar momentan eine Fällung eintritt, der Niederschlag aber im Überschuss des Reagens wieder in Lösung geht. Die quantitative Bestimmung des gebildeten Ammoniumborats durch Austreiben des Ammoniaks mittels borsäurefreier Natronlauge und Auffangen desselben in vorgelegter überschüssiger Zehntel-Normal-Schwefelsäure ergab indes keine der Theorie entsprechende Menge, was seinen Grund darin hat, dass das äusserst labile Ammoniumborat an der Luft beständig Ammoniak abdunstet, wie dies schon beim Auswaschen auf dem Filter mittels Äther der Fall ist. — Würde der Niederschlag in eine Atmosphäre von Ammoniak gebracht werden, so würde die Beständigkeit mit zunehmendem Partialdruck des Ammoniaks zunehmen. Das Wägen in einer Ammoniakatmosphäre ist aber für praktische Bestimmungsmethoden kaum durchführbar, ausserdem würden zunächst grosse Mengen Äther nötig sein, die Borsäure in Lösung zu bringen.

Zurückgreifend auf das Verfahren von *Berzelius*[2]), der die Borsäure nach seiner Methode als in Wasser unlösliches Borfluorkalium zur Wägung brachte, versuchte ich durch Übergiessen von Calciumfluorid mit konzentrierter Schwefelsäure die gleichzeitig mit vorhandene Borsäure als Borfluorid auszutreiben. Ich

---

[1]) Inauguraldissertation Würzburg. chem. Labor. Prof. Dr. Hantzsch 1901.
[2]) Pogg. Ann. Bd. II.

führte dies in einem weithalsigen Rundkolben in der Weise aus, dass ich das Calciumfluorid mit der Boraxlösung versetzte und aus einem Scheidetrichter konzentrierte Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,85 allmählich zugab. Der Stopfen war dreifach durchbohrt, sodass durch ein gebogenes Glasrohr Luft zugeführt wurde, während durch ein zweites Rohr die Gase entweichen konnten. Der Kolben stand in einem erhitzten Ölbade. Die zuzuführende Luft wurde beim Durchgang durch ein Schlangenrohr in diesem erhitzt, infolge Durchströmens durch Schwefelsäure war sie vor



dem Passieren des Schlangenrohres getrocknet. Neben entweichenden Flusssäuredämpfen verflüchtigte sich sämmtliches Bor als Fluorbor bezw. Borfluorwasserstoffsäure, welche in Wasser aufgefangen wurde. Begreiflicherweise wurden Glaskolben sowohl wie Leitungsröhre stark angeätzt durch Bildung von Siliciumfluorid, welches beim Austritt aus dem Glasrohr in Berührung mit dem Wasser in Kieselfluorwasserstoffsäure überging. Durch Abscheidung derselben im Rohre war letzteres bald verstopft. Ich suchte diesem Übelstand dadurch abzuhelfen, dass ich zunächst ein Rohr von 15 mm Durchmesser wählte, schliesslich half auch dies nicht, bis sich die störende Abscheidung an der Mündung des Rohres durch Eintauchen in Quecksilber vermeiden liess. Letzteres legte ich in einem thalergrossen, flachen, geränderten Uhrschälchen vor und stellte dieses auf einem Glasfusse mitten in die Flüssigkeit. Bei der Neutralisation mit Natronlauge unter Zuhilfenahme von Methylorange als Indikator wirkte die sich fortwährend abscheidende Kieselsäure recht störend ein, erst durch Ausfällen derselben

mit heisser konzentrierter Salmiak-Lösung erhielt ich ein klares Filtrat.

Ammoniumchlorid reagiert auf Borfluorwasserstoffsäure unter Bildung freier Salzsäure und Borchlorid, welches durch Wasser hydrolytisch gespalten wird. Dieser Vorgang vollzieht sich nach der Gleichung:

$$HBF_4 + 4\,NH_4Cl = BCl_3 + HCl + 4\,NH_4F$$
$$BCl_3 + HCl + 3H_2O = B(OH)_3 + 4\,HCl.$$

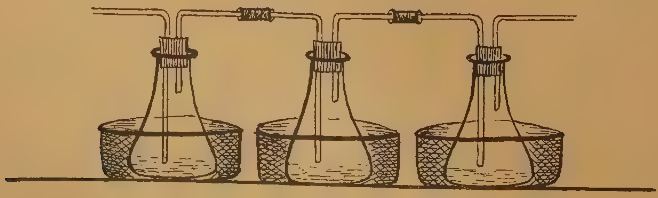
Beim Abstumpfen der freien Salzsäure mit Natronlauge unter Verwendung von *Methylorange* als Indikator bleibt Borsäure unbeeinflusst, sodass sie bei Zusatz von Glycerin nach der ersten Neutralisation, mit *Phenolphthalein* als Indikator nach *Joergensen* (S. 7. 15.) bestimmt werden kann.

Die Entfernung der Kieselsäure erscheint nach der Gleichung:

$$H_2SiF_6 + 6\,NH_4Cl = SiCl_4 + 2\,HCl + 6\,NH_4F$$
$$SiCl_4 + 2\,HCl + 4\,H_2O = SiO_2 + 6\,HCl + 2\,H_2O$$

vollständig, doch bleibt ein Teil kolloïdal gelöst, sodass nachträgliche Abscheidung stattfindet, wodurch der Endpunkt der Titration nicht erkannt werden kann, die Zahlen gehen weit über die angewandten Mengen Borsäure hinaus und die Resultate sind unverwertbar. Die Verwendung von Platinapparaten kann der Kosten wegen nicht in Betracht kommen.

Weitere Versuche, Borsäure durch Verflüchtigung als Methylester in Normalkalilauge aufzufangen und durch Titration nach *Jo gensen* zu bestimmen, ergaben stets schwankende Resultate, bald wurde der Gehalt bis zu mehreren Prozenten überschritten, bald fiel derselbe auf 95% der angewandten Menge. Diese Fehler sind zurückzuführen auf Temperaturschwankungen und die Verdünnungsgrade, welche durch eine Batterie (s. Figur) zusammenschliessender Kolben verursacht werden. Dass nebenbei beständig zu kühlen ist, um einer Verflüchtigung vorzubeugen, sei nur beiläufig erwähnt. Demgegenüber ist eine direkte Wägung des durch vorgelegte Kalkmilch (s. folgende Seite) verseiften Esters bequemer, sicherer und zuverlässiger als Verseifung durch Alkalilauge und nachfolgend schwankende Titration.



Versetzt man eine wässerige Borsäurelösung mit Phenolphtalein und lässt langsam Natronlauge zufliessen, so tritt nach einiger Zeit eine ganz blasse Rotfärbung auf, die auf weiteren Alkalizusatz an Intensität zunimmt. Die erste Rosanüance tritt auf, bevor alle Borsäure in Natriummetaborat übergeführt ist, weil dieses Salz merklich hydrolytisch dissociirt wird. Freie Borsäure lässt sich erst nach Zusatz mehrwertiger Alkohole titrieren. Fügt man daher nach *Jörgensen*[1]) der Lösung Glycerin in genügender Menge (50 g. auf 1 g. Borsäure) zu, so wird durch Bilduug einer stärkeren Säure die Hydrolyse zurückgedrängt und es findet mit Natronlauge ein scharfer Umschlag in rot statt, sobald für 1 mol. $B(OH)_3$ 1 mol. NaOH verbraucht ist. Ob genügend Glycerin zur Aktivierung zugesetzt war, erkennt man daran, dass auf Zusatz eines weiteren Quantums Glycerin die Rotfärbung bestehen bleibt. Letzteres muss für die Zwecke des Titrierens der Borsäure an sich neutral sein. Kohlensäure beeinflusst die Resultate, die Lösung ist stets hiervon zu befreien, indem man einige Zeit am Rückflusskühler, zwecks Zurückhaltens etwa von den Dämpfen mitgeführter Borsäure kocht. Die verbrauchten ccm $\frac{NaOH}{10}$ mit 0,062 multipliziert zeigen den Borsäuregehalt an.

Bestimmung als Bortrioxyd nach der Methode von Rosenblatt[2]) — Gooch.[3])

Die vorher erwähnte Verseifung des Borsäureäthyl- oder Methylesters wird in verschiedener Weise vorgenommen. Im Prinzip besteht die Methode darin, dass Borsäure oder schon durch Essigsäure zersetzbare Salze derselben bei der Destillation mit Methylalcohol alles Bor als Borsäuremethylester abgeben, welcher auf Kalkmilch aufgefangen hier vollständig verseift wird.

$$B(OCH_3)_3 + 3\,H_2O = 3\,CH_3OH + B(OH)_3$$
$$4\,B(OH)_3 + Ca(OH)_2 = CaB_4O_7 + 7\,H_2O.$$
$$(CaB_4O_7 = CaO + 2\,B_2O_3)$$

War demnach das Gewicht des zuvor geglühten Kalkes bekannt, so gibt die Gewichtszunahme nach der Verseifung der Borsäure die Menge letzterer nach dem Glühen als B_2O_3 an.

Kraut[4]) glüht in einem geräumigen Platintiegel 2 bis 2½ g. Ätzkalk bis zur Gewichtskonstanz, bringt den Kalk bis auf am Tiegel haftende Spuren in eine bei der Destillation als Vorlage dienende Kochflasche von etwa 200 ccm Inhalt, stellt den Tiegel bei Seite und löscht den Kalk mit Wasser zur Milch.

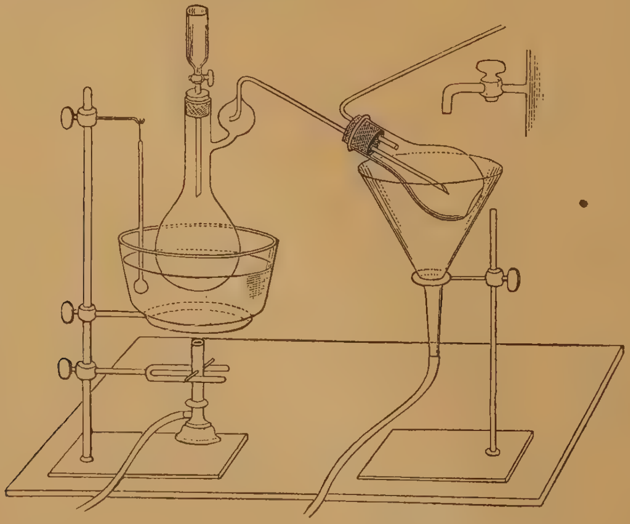
---

1) Zeitschr. f. Nahrungsm. IX. p. 389. Zeitschr. f. angew. Ch. 1897 p. 5
2) Z. f. anal. Chemie 26. 18.
3) Z. f. „ „ 26. 364
4) Z. f. „ „ (Separatabdruck)

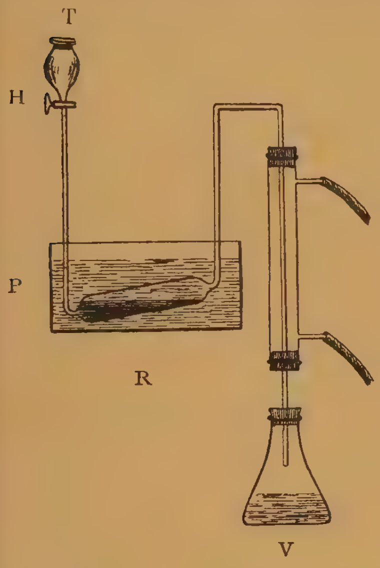
Andererseits bringt er in eine Kochflasche mit Ansatz die gewogene borsäurehaltige Substanz, verschliesst mit Kork und Trichterrohr und fügt die mit Kalk beschickte Vorlage an. Jetzt wird durch das Trichterrohr die zur Zersetzung erforderliche Menge Salpetersäure zugegeben, die grösste Menge derselben aus dem Ölbade abdestilliert, zum Rückstand 10 ccm Methylalkohol zufliessen gelassen und letzterer abdestilliert. Das Zusetzen und Abdestillieren muss 5 bis 8 Mal, je nach Menge der Borsäure wiederholt werden, wodurch jede Einzelbestimmung einen vollen Tag in Anspruch nimmt. *Kraut* fand es zweckmässig dem Rückstand 1 bis 2 Mal je 1 cc. Wasser zuzusetzen und dieses Wasser besonders abzudestillieren.

Wenn der Rückstand borsäurefrei geworden ist, wird der Inhalt der Vorlage in eine Platinschale gespült, wobei die letzten Spuren Kalk mit etwas Salpetersäure in Lösung zu bringen sind. Nach Verdampfen zur Trockene auf dem Wasserbade bei möglichst niedriger Temperatur wird in den zu Anfang benutzten Platintiegel, zuletzt wieder unter Anwendung von Wasser und einem Tropfen Salpetersäure entleert. Der Inhalt des Tiegels wird auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht, im Trockenschrank vorsichtig gesteigerter Temperatur ausgesetzt, zunächst über dem Bunsenbrenner und dann im *Hempel'schen* Ofen bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Letztere wird meist erst nach 4 oder 5 Wägungen erreicht.

Das Mehrgewicht über das Gewicht des Tiegels + Kalk ergiebt die Menge der Borsäure.



Nach *Treadwell*[1]) glüht man ca 1 g. reinsten Kalk im Platintiegel bis zum konstanten Gewichte, bringt möglichst viel davon in den als Vorlage dienenden Erlenmeyer und stellt den



Tiegel mit dem geringen Rest an Kalk vorläufig bei Seite in den Exsiccator. Den Kalk im Kolben löscht man mit 10 g Wasser und verbindet den Kolben mit dem Destillationsapparat. Die wässerige Lösung des Alkaliborats mit nicht mehr als 0, 2 g. Anhydridgehalt versetzt man mit Lakmuslösung, dann tropfenweise bis zur Rotfärbung mit Eisessig und bringt sie durch das Trichterrohr T in eine pipettenförmige, 200 ccm fassende Retorte R; man schliesst den Hahn H, nachdem man das am Trichterrohr haftende mehrmals mit einigen ccm Wasser heruntergespült hat. Jetzt destilliert man die Flüssigkeit, indem man die Retorte in einem rechtwinkeligen Paraffinbade P auf höchstens 140°C erhizt hat und fängt das Destillat in der Kalkvorlage V auf. Wenn alle Flüssigkeit abdestilliert ist, senkt man das Ölbad lässt die Retorte ein wenig abkühlen, giesst 10 ccm Methylalkohol durch das Trichterrohr zu und destilliert ab. Nach dreimaliger Wiederholung fügt man zu der allmählich schwach alkalisch gewordenen Füssigkeit 2 bis 3 ccm Wassər und einige Tropfen Eisessig hinzu. bis der Retorteninhalt deutlich rot wird, gibt 10 ccm Methylalkohol zu und destilliert. Weiterhin versetzt man nochmals mit Methylalkohol, destilliert und wiederholt noch ein Mal.

Nach kräftigem Umschütteln der Vorlage, in welche alle Borsäure übergegangen ist, lässt man die Vorlage einige Zeit verkorkt stehen, damit der Ester vollständig verseift wird. Dann giesst man den Inhalt derselben in eine grössere Platinschale und verdampft wie nach *Kraut*. Das hier vorhandene Calciumacetat wird beim Erhitzen über der Flamme zerstört, Stehen grössere Platintiegel zur Verfügung, so kann das Eindampfen direkt in diesen vorgenommen werden, wobei es ver-

[1]) Analyt. Chemie dieses Verfassers.

teilhaft ist, den Tiegel in eine spiralig gewundene Metallröhre zu stellen, durch welche Wasserdampf geleitet wird. Auf diese Weise findet kein Stossen statt, auch kriecht das Calciumacetat nicht über die Gefässwandungen, was sonst leicht geschieht. Zuletzt wird die Masse mit etwas Wasser aufgeweicht und in den Tiegel gebracht, worin zuvor der Kalk geglüht worden war. Anhaftende Teilchen Kalk bringt man durch einige Tropfen Essig- oder Salpetersäure in Lösung. Die Gewichtszunahme nach Glühen im *Hempelofen* ist B_2O_3.

0,3014	Borax	gaben	nach	*Kraut*	0,1098 (theoret. 0,1104)	B_2O_3	=	99,45 %
0,5271	„	„	„	„	0,1940 (theoret. 0,1931)	„	=	100,46 %
0,1572	„	„	„	„	0,0567 (theoret. 0,0576)	„	=	98,44 %
0,3133	Borsäure	„	„	*Treadwell*	0,1753 (theoret. 0,1768)	„	=	99,15 %
0,2719	„	„	„	„	0,1540 (theoret. 0,1535)	„	=	100,32 %
0,5018	„	„	„	*Kraut*	0,2821 (theoret. 0,2832)	„	=	99,61 %
0,3476	„	„	„	„	0,1965 (theoret. 0,1962)	„	=	100,15 %

Bestimmung als Borphosphat.

Ähnlich dem Aluminium, welches bei der Fällung als Hydroxyd mit überschüssigem Ammoniak Aluminat bildet, verhält sich Bor in einigen Fällen wie ein Metall, indem Borsäure und Phosphorsäure unter gewissen Bedingungen zu einer in Wasser und verdünnten Säuren unlöslichen Verbindung, dem Borphosphat zusammentreten.

$$H_3BO_3 + H_3PO_4 = BPO_4 + 3\,H_2O.$$

In dieser Verbindung vertritt das Bor also die Stelle einer Base. *Meyer*[1]) erhielt das Borphosphat, indem er äquivalente Mengen Borsäure und Phosphorsäure in wässeriger Lösung eindampfte, und den Rückstand glühte. Obgleich die Borsäure ähnliche Verbindungen auch mit Schwefelsäure eingeht, schien mir das Borphosphat seiner Unlöslichkeit in Wasser und in verdünnten Säuren wegen zu einer quantitativen Bestimmung geeigneter.

Ich stellte zunächt durch Eindampfen äquivalenter Mengen Borsäure und Phosphorsäure diese Verbindung her und erhielt aus

---

[1]) Berl. Ber. XXII. II. 2919.

1,93 g H_3BO_3 + 2,11 g H_3PO_4(= 8,44 g einer 25 %igen Phosphorsäure) statt der theoretisch berechneten Menge BPO_4 (3,2999) nur 2,6001 g, also
statt 171 g BPO_4 aus 100 g H_3BO_3
nur 134,7 g „ „ oder statt 58,50 %
nur 46,06 % = 79,31 % der berechneten Menge.

Beim Eindampfen ist darauf zu achten, dass zunächst auf dem Wasserbade, später mit dem Mikrobrenner, am besten im Hempel'schen Ofen erwärmt wird. Je trockener nämlich die Masse wird, umsomehr ist Spratzen zu befürchten, bis eine Grenze erreicht wird, bei welcher der Überschuss an Phosphorsäure in Metaphosphorsäure übergeht. Nach dieser Phase kann geglüht werden, ohne dass die Masse in Unruhe kommt.

Grosse Schwierigkeit bot allerdings auch die Filtration des mit Wasser auszuwaschenden Borphosphats, welches, einmal suspendiert, kolloidaler Lösung zufolge nicht mehr zum Absetzen zu bringen ist; selbst in engen Cylinderröhren setzt sich der Niederschlag nur teilweise ab, sodass nach zweitägigem Stehen in einem 60 cm langen Cylinder eine etwa 12 bis 15 cm hohe Schicht sich geklärt hat, während der übrige Teil milchig getrübt ist und der Niederschlag längs der ganzen Wandung sich anlagert. In konisch zulaufenden Cylindergefässen mit halbkugeliger Stopfenhöhlung, die sich für solche Zwecke sonst recht gut eignen, blieb eine Klärung überhaupt aus. Dieser Übelstand trat regelmässig ein, wenn trotz vorherigen starken Glühens des Borphosphats direkt mit einem grösseren Quantum heissen Wassers behandelt wurde. Bei weiteren Versuchen wurde nämlich stets ein Überschuss von Phosphorsäure gewählt, welcher nach Überführung in Metaphosphorsäure durch Glühen, durch Auswaschen mit Wasser als H_3PO_4 wieder entfernt werden musste.

Nach mehreren Versuchen, durch Anwendung doppelten Überschusses von Phosphorsäure zu brauchbaren Resultaten zu gelangen, wurde, um den Überschuss der Phosphorsäure im klaren Filtrat zu haben, durch Nutschtiegel abgesaugt, wie sie *Medicus* gelegentlich der schwierigen Filtration von Bleisuperoxyd[1]) beschrieben hat. Auf den Boden eines solchen Tiegels gibt man eine Scheibe Asbestpapier, dann feingeschlämmten Asbest, wieder eine Scheibe Asbestpapier und schliesslich die Siebplatte; das Ganze wird (nach Festnutschen der Filtrirschicht) bei 120° getrocknet, dann der Niederschlag abfiltriert. Es ist dabei die Vorsicht zu gebrauchen, während des Filtrierens die Flüssigkeit nur ganz allmählich zu verdünnen, um zu schroffe

[1]) Berl. Ber. XXV. 2. 366.

Übergänge in der Konzentration der Flüssigkeit zu vermeiden.

Zunächst wurde der Gehalt einer käuflichen Phosphorsäure festgestellt und von dieser zu den einzelnen Versuchen je 5 ccm derselben verwandt. Mehrere Analysen ergaben i. D. 0,3793 P_2O_5 = 0,5076 PO_4 in 5 ccm der wässerigen Phosphorsäure

$$98 \text{ Teile } H_3PO_4 = \frac{142}{2} P_2O_5 = 71.$$

$$1 \text{ g } H_3BO_3 \text{ entspr. } 1{,}58\ H_3PO_4 = 1{,}14\ P_2O_5$$

Bei nahezu doppeltem Überschuss an Phosphorsäure wurden folgende Resultate erhalten:

I.	H_3BO_3	0,5444			
	P_2O_5	1,1379			
	BPO_4	0,9201	[0,9307][1])	=	98,86 %
II.	H_3BO_3	1,2798			
	P_2O_5	2,2758			
	BPO_4	2,0357	[2,1884][1])	=	93,22 % (nicht ganz doppelter Überschuss).
III.	H_3BO_3	1,0104			
	P_2O_5	2,2758			
	BPO_4	1,6935	[1,7274][1])	=	98,04 %
IV.	H_3BO_3	1,0129			
	P_2O_5	2,2758			
	BPO_4	1,7148	[1,7317][1])	=	99,03 %
V.	H_3BO_3	1,0739			
	P_2O_5	2,2758			
	BPO_4	1,8072	[1,8360][1])	=	98,43 %
VI.	H_3BO_3	1,1579			
	P_2O_5	2,2758			
	BPO_4	1,9098	[1,9800][1])	=	96,45 %.

Die weisse geschmacklose Substanz von Borphosphat ist gegen Wasser und verdünnte Säuren, sowie beim Kochen mit Natronlauge sehr beständig, ins Filtrat des mit Natronlauge ausgekochten Borphosphats geht keine Phosphorsäure über, dagegen wird dasselbe beim Schmelzen mit ätzenden Alkalien leicht zersetzt und es entsteht eine klare Lösung von Metaborat und Natriumphosphat.

---

[1]) In den Klammern sind die berechneten Mengen angegeben.

$$BPO_4 + 3\,NaOH = NaBO_2 + Na_2HPO_4 + H_2O$$

Borphosphat rötet befeuchtetes Lakmuspapier.

Analyse: 1,4360 g BPO_4 mitNa OH geschmolzen, wurden zur Bestimmung der Phosphorsäure in essigsaurer Lösung heiss durch Ferrichlorid gefällt, sodass über dem Ferriphosphat rotbraunes Ferrihydroxyd sich niederschlug. Im Filtrate wurde nach *Partheil* die Borsäure bestimmt.

Gefunden: H_3BO_3 0,8288 = 0,4679 B_2O_3 = 32,57 %

212 T. BPO_4 liefern theoretisch 70 T. B_2O_3 = 33,01 %
\+ 142 T. P_2O_5 = 66,98 %

Zu der salpetersauren Lösung wurde 5 %iges Ammoniummolybdat gesetzt und 1/2 Tag bei ca. 50° stehen gelassen.

Der Niederschlag wurde nach Auswaschen mit einer Mischung aus 100 Tln. Molybdänflüssigkeit, 20 Tln. HNO_3 und 80 Tln. Wasser in möglichst wenig wässerigem Ammoniak gelöst, mit Wasser verdünnt und unter Umrühren mit Magnesiagemisch versetzt. Nach Absetzen des Niederschlages von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia wurde nach 24 stündigem Stehen filtriert und nach dem Glühen als $Mg_2P_2O_7$ gewogen.

Gefunden: 1,5038 $Mg_2P_2O_7$ = 0,9586 P_2O_5 = 66,75 %.

Weitere Versuche, auch mit Salzen der Borsäure quantitative Bestimmungen auszuführen, scheiterten an der mangelnden Widerstandsfähigkeit der zum Glühen verwendeten Platinschalen, welche bei der Operation derartig angegriffen wurden, dass siebartige Durchlöcherung der Platinschale entstand.

Bestimmung im Quarztiegel an Stelle von Platintiegeln.

0,0219 g Borsäure wurden mit 1,0552 25 %iger Phosphorsäure in einem Quarztiegel, wie solche von der Firma Heraeus Hanau im elektrischen Ofen hergestellt werden, zu Borphosphat umgesetzt.

$$\underset{98}{H_3PO_4} + \underset{62}{B(OH)_3} = \underset{106}{BPO_4} + \underset{54.}{3\,H_2O}$$

I. Wägung nach dem Glühen ergab 0,0787 BPO_4 incl. des Überschusses an Metaphosphat.

$$\frac{62\ B(OH)_3}{106\ \ BPO_4} = \frac{0{,}0219\ B(OH)_3}{X} = 0{,}0374\ BPO_4 \text{ theoretischer Berechnung.}$$

A. 4,5002 Quarztiegelgewicht nach Auskochen mit Salzsäure
— 4,4822 ursprüngliches Gewicht des leeren Tiegels
= 0,0180 BPO_4 als Rückstand

+ 0,0204 BPO_4 im Porzellan Nutschtiegel
= 0,0384 BPO_4 als zufälliges Ergebnis nach Auskochen des Quarztiegels mit Salzsäure.

B. Wirklich gefundenes Borphosphat.

4,5051	15,8752
— 4,4822 —	15,8548

= 0,0229 + 0,0204. Menge des in den Porzellannutschtiegel
Ausgewaschen im Quarztiegel übergespülten BPO_4
=0,0433 der gefundenen zu 0,0374 theoret. berechneter Menge. Da der Quarztiegel stark angegriffen wurde, wurde von weiteren Versuchen abgesehen.

Schon *Guyard*[1]) bemühte sich, die Wechselwirkung zwischen Borsäure und Alkali unter Zuhilfenahme eines geeigneten Indikators festzustellen und benutzte hierzu das Haematoxylin. Wie die von *Beermann*[2]) angestellten Versuche ergeben haben, wird die deutliche Erkennung der Endreaktion jedesmal durch den undeutlichen Farbenumschlag verhindert. *C. F. Smith*[3]) beschreibt ein Verfahren, wornach Borax durch ein überschüssiges Quantum Mangansulfat-Lösung von bekanntem Gehalt aus einer mit Alkohol versetzten Lösung als borsaures Manganoxydul zu fällen und aus dem Überschuss des Mangansulfats nach Eindampfen des Filtrats und Aufnahme des Rückstandes in Wasser die Borsäure indirekt zu bestimmen ist. Aus der nach *Volhard*[4]) durch Titration mit Permanganat unter Zusatz eines nicht oxydierbaren Metalloxyduls auszuführenden Bestimmung des Manganoxyduls lässt sich die Borsäure jedoch, wie schon *Bodewig*[5]) gezeigt hat, nicht genau bestimmen. Die bei der Titration mit Chamaeleon-Lösung, während des Absitzens der Niederschläge von Mangansuperoxyd und Zinkhydroxyd störend wirkende Zwischenfarbe, lässt sich durch Zurückmessen überschüssig zugesetzter Permanganat-Lösung mittels Oxalsäure oder auf kolorimetrischem Wege wohl vermeiden, das Resultat wird aber keinesfalls besser.

Erst der von *M. L. Barthe*[6]) benutzte Umstand der Verstärkung der Borsäure bei Zusatz mehrwertiger Alkohole ebnete

---

1) Bull. de la soc. Chém. Bd. 40, S. 432.
2) Inauguraldissertation Erlangen 1898.
3) Americ. Chem. Journ. 1882, Nr. 4.
4) Liebigs Ann. 198, 318.
5) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1884.
6) Journ. de pharm. et de chem 1894 [5] Serie 29, S. 163. Chem. Ztg. 1894, 18, Rep. 71.

den Weg für die Erreichung heute gebräuchlicher, zuverlässiger, volumetrischer Bestimmungsmethoden. Einmal titrierte er das Alkali der Alkaliborate mit Schwefelsäure, indem er letztere im Überschuss zusetzte und die nicht verbrauchten ccm mit Natronlauge zurücktitrierte. Eine zweite Probe versetzte er mit Glycerin, dann bis zur Sättigung des Alkalis mit Schwefelsäure, und bestimmte die für Phenolphtalein als Indikator titrierbar gewordene Borsäure mit Kalilauge. Statt Phenolphtalein benutzte *Barthe* einen Auszug aus 2 g franz. Rosenblättern mit 100 Tln. eines Gemisches gleicher Teile Alkohol und Wasser. *Beermann* gelangte auf titrimetrischem Wege zu nicht brauchbaren Resultaten, weshalb er diese Methode verworfen hat.

Joergensen stellte hierauf eine Reihe Versuche an, indem er teils die Mengenverhältnisse Borsäure, teils die Wassermengen änderte, dagegen in allen Fällen die gleiche Glycerinmenge (20 ccm) verwendete. Sobald nach Zusatz von Phenolphtalein durch Natronlauge schwachrote Färbung eingetreten war, wurde der durch Glycerinzusatz wieder entfärbten Flüssigkeit weiterhin so lange Natronlauge zugegeben, bis die wieder eingetretene rötliche Farbe bestehen blieb.

Mit dem Zusatz des Glycerins tritt eine Änderung ein, in der Weise, dass eine der Borsäure entsprechende Anzahl ccm Natronlauge zugesetzt werden muss, ehe die Färbung wieder zum Vorschein kommt, oder die Bildung von Metaborat stattgefunden hat. Durch Multiplikation der verbrauchten ccm $\frac{N}{10}$ Natronlauge mit 0,062 erhält man die Zahl für die in der Flüssigkeit enthaltene Menge Borsäure.

Die Eigenschaft der schwachen Borsäure, sich in Verbindung mit mehrwertigen Alkoholen derartig zu verstärken, ist eigentümlich und die Erscheinung einer „Aktivierung". Die aktivierte Borsäure ist nach *Kaufmann*[1]) nichts als eine esterartige Verbindung der Säure mit dem Alkohol, eine komplexe Borsäure (Glycerinborsäure ($C_3H_5O_2OH$). BOH). In wässeriger Lösung bildet sich ein Gleichgewichtszustand aus, der sich zu Ungunsten der esterartigen Verbindung verschiebt, wenn die Verdünnung zu- und die Konzentration des Alkohols abnimmt.[2])

Hundeshagen[3]) hat das Verhalten der gewöhnlichen Borsäure und der Borate, sowie der aktivierten Borsäure und ihrer Salze gegenüber Indikatoren studiert. Merkwürdig ist das Entstehen einer s t a r k s a u r e n Flüssigkeit durch Vermischen zweier alka-

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie III. 1901.
[2]) Kahlenberg u. Schreiner, Zeitschr. f. phys. Chem. 1896. 20, S. 557.
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. III. 1901.

lischer Lösungen, wie z. B. einer mässig alkalisch gemachten, durch Phenolphtalein geröteten Glycerinlösung und einer mit Phenolphtalein gefärbten Borax-lösung, oder das Entstehen einer alkalischen Flüssigkeit durch Vermischen zweier saurer Lösungen, z. B. einer mit Glycerin sauer gemachten Borax-lösung mit angesäuertem Wasser. Solche alkalische Reaktion erhält man auch beim Vermischen von sauren Alkalifluoriden mit Borsäure, was sich wohl dadurch erklären lässt, dass die Neigung des Bors zur Bildung von Borfluorwasserstoff ausserordentlich gross ist.

Borsäure ist indifferent gegenüber Methylorange, dagegen zeigt sie sich sauer gegenüber Phenolphtalein. Die aktivierte Borsäure und aktivierten Borate verhalten sich gegenüber Methylorange wie freie Alkalien, gegenüber Phenolphtalein dagegen wie Säuren: Mit Vorteil hat daher auch bei der „acidimetrischen" Borsäurebestimmung letzteres bei Zusatz von Glycerin oder anderen mehrwertigen Alkoholen Anwendung gefunden. Das eigentümliche Verhalten der Borsäure und der Borate, je nach Konzentration und Temperatur verschieden zu dissocieren, hat *Beermann* wohl auch veranlasst, anzunehmen, dass von einer quantitativen Borsäurebestimmung auf titrimetrischem Wege abzusehen ist, indem er regelmässig 5 bis 7°/o Borsäure zuviel fand.

Barthe[1]) benutzte zur Bestimmung des Alkalis in den Boraten fernerhin die Eigenschaft der Borsäure, aus einer Lösung von jodsaurem Salz in Jodkalium kein Jod frei zu machen, wenn er dagegen der Lösung, einer Mischung von 4 g neutralem jodsaurem Kali und 30 g neutralem Jodkalium in 1 Liter, titrierte Schwefelsäure zufügte, konnte er durch Messen der ausgeschiedenen Jodmenge indirekt einen Schluss ziehen auf den vorhandenen Borsäuregehalt. Es muss auffallen, dass *Barthe* diese jodometrische Methode zur Bestimmung der Borsäure nicht in Gegenwart von Glycerin vorgenommen hat, wie *L. C. Jones*[2]) ein solches Verfahren angibt. An Stelle des Glycerins hat *Jones* den mehrwertigen Alkohol, das Mannit gewählt, indem er beobachtet hatte, dass die durch Einwirkung von Mannit auf Borsäure entstehende Säure unter ganz bestimmten Bedingungen aus einem Gemische von Jodkalium und jodsaurem Kalium quantitativ eine Menge Jod abscheidet, welche der in Lösung vorhandenen Menge Metaborsäure äquivalent ist, wenn man annimmt, dass diese letztere auf das Jodid-Jodatgemisch genau wie eine basische Mineralsäure einwirkt.

---

[1]) Journal de Pharm. et Chem. 1894 [5] Serie 29. 163.

[2]) Amer. Journ. (Silling) Science 1899. 7,147. Zeitschr. anorg. Chemie 1899. 21. 169.

Hiernach muss die gebildete komplexe Säure eine verhältnismässig starke Säure sein, deren Acidität je nach Konzentration[1]) der Lösung und Temperaturerniedrigung erhöht wird. Nach Vorschrift des Verf. löst man das Borat in möglichst wenig Salzsäure zu einem möglichst geringen Volumen, schüttelt tüchtig durch, um etwa vorhandene Kohlensäure zu entfernen und verdünnt so weit, dass beim Zusatz des Jodat-Jodidgemisches auf je 25 bis 30 ccm der Lösung 0,1 g Borsäure vorhanden ist. Der grössere Teil der in Lösung befindlichen freien Salzsäure wird mit Natriumhydroxyd unter Anwendung von Lakmuspapier fast neutralisiert, doch muss die Flüssigkeit noch saure Reaktion zeigen. Hierauf fügt man Kaliumjodid (3 bis 5 ccm einer 40%igen Lösung) hinzu, und zwar im Überschusse, sodass bei der Jodausscheidung die vorhandene Salzsäure und die Borsäure völlig in Reaction treten können. Das durch die Salzsäure frei gemachte Jod wird durch eine starke Thiosulfatlösung entfärbt, hierauf der Lösung nach tüchtigem Durchschütteln weiter Jod zugesetzt, bis schwache Gelbfärbung eintritt. Nach Sättigen mit Mannit (für 50 ccm sind ungefähr 10 bis 15 g erforderlich) fügt man einen gemessenen Überschuss einer Thiosulfatlösung von bekanntem Gehalte (8—10 ccm über die theoretisch erforderliche Menge) zu, um das durch Mannit freigemachte Jod sofort zu binden. Wenn notwendig, wird die Lösung nochmals mit Mannit gesättigt, dann bleibt sie in der Kälte 1 Stunde stehen. Erst jetzt titriert man das überschüssige Thiosulfat mit Jodlösung zurück.

Mehrfach von mir wiederholte Versuche bestätigten die Daten des Verf., wonach Mannit stärker wirkt als Glycerin, wie überhaupt mit dem Steigen der Hydroxyl-Gruppen stärker saure Borverbindungen entstehen, denn schon nach ½ Stunde wird durch Mannit die doppelte Jodmenge frei wie durch Glycerin.

Wenn so Borsäure aus dem Gemische von Jodkalium und jodsaurem Kalium, welches zur Zerstörung der überschüssig vorhandenen Mineralsäure dient, in regelmässiger Weise Jod frei macht, so kann dieselbe durch Jod und dieses durch Natriumthiosulfat-Lösung gemessen werden.

Bestimmung der Borsäure im Fleisch.

Für den qualitativen Nachweis von Borsäure im Fleisch empfiehlt *Schaffer*[2]) Fleischstücke von Nussgrösse fein zu hacken

---

[1]) Magnanini, Gazz. Chem. 20,428; 21,134. Lambert, Compt. rend. 108. 1016—1017.

[2]) Chem. Ztg. 1897 XXI. 589.

und mit 20 bis 30 ccm Wasser und einigen Tropfen Salzsäure unter Erwärmen zu schütteln. Der Nachweis ist gegeben durch Rotbraunfärbung in die Lösung eingetauchten Curcumapapiers nach dem Trocknen. *Haefelin*[1]) kocht das vom Fett befreite, in kleine Würfel geschnittene Fleisch (10 g) in weiten Reagiercylindern mit einer Mischung von 2 ccm Glycerin, 4 ccm Alkohol, 4 ccm Wasser und einigen Tropfen Salzsäure 1 Min. lang, filtriert und prüft mit Curcuma.

Für den quantitativen Nachweis wurden mehrere Proben (jedesmal 5 g) klein gehacktes Fleisch mit bekannten Mengen Borsäure vermengt und nach Zusätzen von je ½ g wasserfreier Soda in Platinschalen zunächst auf dem Wasserbade, dann dem Sandbade getrocknet. Hierauf wurde erst über dem Mikrobrenner, später der Glasflamme verkohlt und durch allmählich sich steigerndes Erhitzen verascht. Die durch Auslaugen mit heissem Wasser gewonnenen filtrierten Auszüge wurden nach *Pollenske*[2]) phosphorsäurefrei gemacht, indem die Filtrate bis zur sauren Reaktion mit Salzsäure und zur Abscheidung der Phosphorsäure solang tropfenweise mit Eisenchlorid versetzt wurden, bis die Lösungen gelblich gefärbt schienen. Nach vollständigem Verjagen der Kohlensäure durch Erhitzen auf dem Wasserbade wurde Natronlauge zugefügt, um das überschüssige Eisen zu entfernen. Sämmtliche Phosphorsäure war jetzt als Ferriphosphat neben Eisenhydroxyd im Niederschlag. Nach Erkalten der Flüssigkeiten wurde filtriert und zu den Einzelbestimmungen aliquote Teile der phosphorsäurefreien Filtrate verwendet. Bestimmt wurde nach *Partheil* und nach *Joergensen*.

Perforationsmethode nach Partheil.

Die zu extrahierende, salzsauer gemachte Lösung wurde in einen Apparat (siehe Figur) gebracht, der ein auf einem Destillierkölbchen aufsitzendes, spiralig gewundenes Schlangenrohr darstellt, welch letzteres mit der zu perforierenden Flüssigkeit nur soweit beschickt werden darf, dass diese höchstens bis zu der sich in eine Kugel fortsetzenden Spirale reicht. Nach Zugabe von Äther, dessen Menge für das Kölbchen 20 ccm betragen und welcher ausserdem die Kugel vollständig anfüllen soll, wurde während 1½ Tage (18 Stunden) auf dem Wasserbade erhitzt. Die zu perforierende Flüssigkeit wird hierbei beständig von Äther durchdrungen, dessen Dämpfe sich im oben aufsitzenden Rückflusskühler kondensieren, durch eine

---

[1]) Jahresbericht d. Pharmacie 1897. S. 733.
[2]) Arbeiten des kaiserl. Gesundheitsamtes Bd. 17. 1900. 561.

innerhalb der Spirale mit dem Destillierkolben in Verbindung stehende Röhre in letzteren herabfallen und durch das flotte Sieden des beständig vorhandenen Äthers im Kölbchen wieder verflüchtigt werden. Da Salpeter- und Schwefelsäure in den Äther mit übergehen würden, ist bei der Borsäureperforation letztere stets nur durch Salzsäure vom Alkali zu trennen. Durch Wechseln des Kölbchens durch ein anderes, gewogenes und ebenso passend angeschliffenes überzeugt man sich gegen Ende der für die Perforation vorgeschriebenen Zeit, ob noch Borsäure extrahiert wird oder nicht. Jetzt bringt man Kölbchen mit Inhalt in einen Exsiccator über Schwefelsäure, saugt den Äther ab und trocknet die zurückbleibende Borsäure bis zur Gewichtskonstanz:

Gewogen wurde als H_3BO_3.

Zugesetzte Menge:	gefundene Menge:
0,1037	0,1031 = 99,42 %
0,0854	0,0846 = 99,06 %
0,1120	0,1122 = 100,17 %
0,1254	0,1255 = 100,02 %
0,0936	0,0933 = 99,65 %

Nach *Joergensen* hat gleichfalls Entfernung der Phosphorsäure voranzugehen. Die schwache Borsäure reagiert, wie bekannt, neutral gegen Methylorange; bei Anwendung dieses Indikators für die mitvorhandenen stärkeren Säuren, einschliesslich der Phosphorsäure tritt dann Umschlag in gelb schon ein, wenn das erste Molekül NaOH über den Punkt der Verwandlung von Phosphorsäure in Dinatriumphospat hinaus verbraucht ist. Es würde demnach nach Zusatz des Borsäureindikators Phenolphtalein mehr Borsäure gefunden werden, als wirklich vorhanden ist, weil erst mit der Bildung neutraler Phosphate die störende Zwischenreaktion der Phosphorsäure ausbleibt.

Die Hauptpunkte, auf welche man sein Augenmerk zu richten hat, sind nach *Fischer*[1]) folgende:

1. Vertreibung der Kohlensäure durch Erhitzen.

2. Neutralisation bei Anwesenheit von Methylorange in der Kälte, denn in der Wärme, z. B. bei Siedehitze ist ein bedeutender Überschuss von Schwefelsäure erforderlich, um die Rotfärbung herzustellen.

---

[1]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrgs.- u. Genussmittel 1900. S. 19.

3. Genaue Neutralisation der Lösung vor Zusatz des Phenolphtaleins und genaue Neutralisation nach Zusatz des Phenolphtaleins und Glycerins.

4. Abzug der Menge Natronlauge, welche der Acidität der verwendeten Glycerinmenge entspricht.

Zunächst stellte ich Versuche an in der Weise, dass ich nach *Fischer* wässerige Borsäurelösungen bereitete, die 0,1; 0,25 und 0,5 g Borsäure in je 40 ccm enthielten. Da für Mengen bis zu 1 g Borsäure 30 ccm Glycerin hinreichend sind, wurde dieses Verhältnis nicht überschritten. Nach Zusatz einiger Tropfen Phenolphtaleinlösung wurde mit $\frac{N}{2}$ NaOH titriert (Glycerin und Phenolphtalein waren neutralisiert):

0,1 g Borsäure verbr. nach 4 Versuchen i. D. 3,25 ccm Lauge

$$= \frac{0{,}2015}{2} H_3BO_3 = 0{,}1007\ H_3BO_3$$

0,25 g „ nach 5 Versuchen i. D. 8,10 ccm Lauge

$$= \frac{0{,}5022}{2} H_3BO_3 = 0{,}2511\ H_3BO_3$$

0,50 g „ nach 5 Versuchen i. D. 16,26 ccm Lauge

$$= \frac{1{,}008}{2} H_3BO_3 = 0{,}504\ H_3BO_3$$

Aus den von der Phosphorsäure befreiten Auszügen des Fleischrückstandes wurde in der gleichen Weise, wie vorher beschrieben, Borsäure in Freiheit gesetzt (hier durch Schwefelsäure, statt Salzsäure) und die entweichende Kohlensäure durch Erhitzen vollends vertrieben; nach Neutralisation in der Kälte (Methylorange), wurde nach Zusatz von Phenolphtalein und Glycerin mit NaOH titriert

Zugesetzt war:	0,1543 Borsäure,	gefunden: 0,1518
	0,1004	0,1001
	0,0977	0,0989
	0,1130	0,1128

Die Analyse eines zufällig eingesandten Konservierungsmittels führte zu folgendem Resultat:

Wassergehalt: 16,6%

Org. Substanz: 59,0%

Salze: 25,0%

Das weisse Pulver bestand aus arabischem Gummi und enthielt neben Calcium, Kalium, Magnesium und Natrium, Borsäure.

Die Borsäure wurde nach *Partheil* bestimmt und zu 30,80 $H_3BO_3 = 17{,}39\%\ B_2O_3$ gefunden.

Borsäurebestimmung in Milch.

Der Nachweis von Borsäure in Milch kann in verschiedener Weise erbracht werden. *Jenkins* [1]) versetzt 10 ccm Milch mit 7 Tropfen Salzsäure, befeuchtet damit ein Stück empfindliches Carcumapapier und trocknet auf einem Uhrglase auf dem Wasserbade; die bei Gegenwart von Borsäure entstehende Rotfärbung schlägt bei Ammoniakzusatz in Schwarzblau um. *Weil* [2]) versetzt umgekehrt im Becherglas 1 ccm konzentrierte Salzsäure mit 10 ccm der borsäurehaltigen Milch, schwenkt um und stellt das Vorhandensein von Borsäure durch die Färbung des eingetauchten Curcuma- oder mit Curcuminlösung getränkten Papiers durch Betupfen mit Sodalösung und Trocknen auf einem Uhrglase auf dem Wasserbade fest.

Kretzschmar [3]) schlägt folgendes Verfahren vor:

Abdampfen der Milch auf ein kleines Volumen, Zusatz rauchender Salzsäure und Verdampfen zur Trockene, wobei die entweichenden Dämpfe mit der nicht leuchtenden Bunsenflamme geprüft werden. (Grünfärbung).

Die quantitative Bestimmung von Borsäure in Milch führte ich nach *Partheil* in ähnlicher Weise, wie bei der Bestimmung im Fleische erwähnt ist, aus. Ich versetzte 50 ccm Milch mit 0,1241; 0,0537; 0,0318 g Borsäure, machte mit je 1 g. kalcinierter Soda alkalisch und verdampfte in Platinschalen auf dem Wasserbade zur Trockene. Nach Verkohlung des leicht verbrennlichen Trockenrückstandes über anfangs kleiner Flamme, später dem Gebläse, wurde die weissgebrannte Asche mit Wasser aufgenommen und das Filtrat mit Salzsäure bis zur schwachsauren Reaktion versetzt; zur Abscheidung von Phosphorsäure fügte ich jedesmal einige Tropfen Eisenchlorid hinzu und fällte mit Alkalilauge das überschüssige Eisenchlorid aus. Nach Erwärmen auf dem Dampfbade filtrierte ich den Niederschlag ab und wusch mit heissem Wasser aus. Das alkalische Filtrat dampfte ich auf dem Wasserbade auf 10 ccm ein, säuerte nach dem Erkalten mit Salzsäure an und perforierte mit Äther. Die nach *Partheil* gefundenen Zahlen stimmten bis auf unwesentliche Differenzen gut überein.

Zugesetzt:	0,1241	Borsäure, gefunden:	0,1236
	0,0537		0,0540
	0,0318		0,0310

---

[1]) Ber. d. landw. Versuchsstation Connecticut 1901. 106.
[2]) Apoth. Ztg. 1902. 77. 667.
[3]) Vers. deutsch. Naturf. u. Ärzte 1896; Pharm. Ztg. 1896. 659.

Bestimmung der Borsäure in Margarine.

Die Bestimmung in Fetten geschah bis vor Kurzem in ähnlicher Weise wie im Fleisch und der Milch durch vorheriges Veraschen und Auslaugen des Rückstandes. Der hierbei auftretende lästige Geruch wirkte recht störend, sodass es wünschenswert erschien, ein Verfahren zu kennen, nach welchem diese Manipulation umgangen werden konnte. *Beythien* [1]) stellte eine Reihe von Versuchen an, um die gesammte vorhandene Borsäure in Fetten (und Margarine) durch einfaches Ausschütteln der geschmolzenen Margarine mit heissem Wasser in Lösung zu bringen. Er verfährt wie folgt:

50 bis 100 g Margarine werden in einem weithalsigen Erlenmeyer abgewogen, mit 50 g heissem Wasser versetzt und nach Verschluss der Flasche mit einem Kautschukstopfen mehrmals kräftig durchgeschüttelt. Sobald teilweise Schichtentrennung stattgefunden hat, filtriert man den noch heissen Inhalt des Kolbens durch ein trockenes Papierfilter und kühlt die meist ziemlich klar durchlaufende, wässerige Lösung auf Zimmertemperatur ab. Ein aliquoter Teil des Filtrats (40 ccm) wird mit $\frac{N}{10}$ NaOH unter Verwendung von Phenolphtalein als Indikator neutralisiert und darauf nach Zusatz von 25 ccm Glycerin zu Ende titriert. Gleichzeitig wird der Titre der Lauge durch einen unter gleichen Konzentrationsverhältnissen mit bekannten Borsäuremengen angestellten blinden Versuch ermittelt. Für Zwecke der Praxis hinreichend genaue Werte, auch ohne zuvor den Wassergehalt der Margarine zu bestimmen, erhält man, wenn man den Wassergehalt i. D. zu 10% annimmt und demnach die Titration des aliquoten Teiles auf 55 ccm, bezw. 60 (bei Anwendung von 100 g) umrechnet.

Fischer [2]) versetzt Margarine mit der Borsäure und verseift mit wässeriger Lösung von 1,5 g KOH unter Umrühren auf dem Wasserbade zum grössten Teile. Dann verdampft er zur Trockne, trocknet den Rückstand, verkohlt und brennt weiss. In der Lösung des Rückstandes in Wasser wird die Borsäure nach *Joergensen* bestimmt. Phosphate dürfen natürlich nicht anwesend sein.

Partheil [3]) zieht Ausschmelzen, Absetzenlassen, Abkühlen und Abgiessen der wässerigen Anteile dem Ausschütteln mit warmen Wasser im Scheidetrichter vor. Er schmilzt 50 g Margarine unter Zusatz von etwa 20 ccm Wasser in einem Becherglase. Nach Absetzen der wässerigen Lösung unter dem

---

[1]) Z f. U. d. N. u. G. 1902. 16. 764
[2]) Z. f. U. d. N. u. G. 1900 S. 20.
[3]) „ „ „ „ „ „ „ 1902 XXI 1052.

geschmolzenen Fett bringt er letzteres zum Erstarren, sticht dann an 2 gegenüberliegenden Punkten der erstarrten Fettschicht mit dem Glasstab Löcher und giesst durch das eine derselben die wässerige Lösung ab. Diese Operationen sind mehrmals zu wiederholen. Die vereinigten Flüssigkeiten macht er alkalisch, dampft ein und verascht. Die in Wasser gelösten Aschenrückstände werden nach dem Übersättigen mit Salzsäure perforiert.

Die Identificierung der Borsäure durch Extraktion mit Äther ist früher schon von *Bellocq* [1]) beim Nachweis kleiner Mengen von Borsäure in Mineralwässern angedeutet worden, auch führt B. die Erkennung der Säure in Äther (durch gelindes Erwärmen des letzteren) mit Ammoniak an. Quantitative Resultate sind bei B. nicht angeführt, sicherlich würden sie den nach dem Partheil'schen Verfahren erreichbaren weit nachstehen, da B. keinen derartigen Apparat beschreibt, vielmehr zur Bestimmung der Borsäure die zur Aufnahme derselben verwendete Salzsäure abraucht. Dass zur quantitativen Ausfällung mit Ammoniak dieses gasförmig zugeführt werden muss, sei nur nebenbei bemerkt.

Hebebrand [2]) bestimmt Borsäure in Nahrungsmitteln nach folgender eigener Methode:

Borsäurelösungen werden mit Soda schwach alkalisch gemacht und zur Trockne eingedampft. Die nach starkem Glühen erhaltene kohlenfreie Asche wird mit 5 ccm schwach angesäuertem (0,5 ccm Salzsäure) Wasser behandelt, die Lösung in ein Reagensglas gegeben und die Platinschale mit 15 ccm Alkohol nachgespült. Der alkoholisch-wässerigen Lösung werden darauf 15 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) hinzugefügt und zu der durch Wasser abgekühlten Mischung genau 0,2 ccm einer 0,1 % igen Kurkuminlösung gegeben. Nach dem Umschütteln und etwa halbstündigen Stehenlassen vergleicht man die eingetretene Färbung, welche je nach der Menge der Borsäure schwach bräunlich bis schön rosarot ist, mit einer Farbenskala, welche man sich in derselben Weise unter genauer Einhaltung der gleichen Bedingungen und unter Verwendung bestimmter Mengen einer 1 %igen Borsäurelösung hergestellt hat. Die Färbung borsäurefreier Mischungen von Alkohol, Salzsäure und Kurkumin ist grünlich gelb. Die Gegenwart von 0,1 mg Borsäure macht sich schon durch eine schwach bräunliche Färbung bemerkbar, während 10 mg Borsäure eine schön rosarote Färbung hervorrufen. Am stärksten sind die Unterschiede in der Färbung bei Mengen zwischen 1 und 5 mg. 1 mg Borsäure

---

[1]) Monit. de la Pharmacie 1896 33.
[2]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrgs.- u. Genussmittel 02. II. S. 57.

mehr oder weniger in der Lösung bedingt eine deutlich in die Augen fallende Änderung im Farbenton. Die Ausscheidung von Kochsalz und anderen Salzen aus dem Salzsäure-Alkoholgemisch setzt sich bald zu Boden und stört die Reaktion nicht.

Zur Vergleichung der Farbentöne benutzt *Hebebrand*[1]) sinnreich konstruirte Röhrchen, deren nach unten senkrecht erweiterter, flaschenförmig abgeschnürter Rauminhalt von 5 ccm die salzsaure Lösung der borsäurehaltigen Substanz enthält, während das schräg nach oben sich fortsetzende Zylinderglas die Marken 20 und 35 = je 15 ccm enthält; die Mündung wird durch einen eingeriebenen Glasstopfen verschlossen. Nach Zusatz von 15 ccm absolutem Alkohol und 15 ccm höchst konzentrierter HCl kühlt er ab, setzt 0,2 ccm alkoholischer Curkuminlösung zu, schüttelt um und beobachtet die nach $^3/_4$ stündigem Stehen an dunklem Orte eingetretene Färbung durch Aufstellen des in einem Holzfusse stehenden Apparates auf einer weissen Papierunterlage. In selbst hergestellten Gemischen von Borsäure mit Wurst, Margarine und Milch fand *Hebebrand* in den meisten Fällen die angewandte Borsäure wieder.

Meine Versuche beschränkten sich auf die Herstellung einer Vergleichsskala von konzentrierten Lösungen, die aus einer 1 %igen Borsäurelösung, deren bekannte Mengen im Bruchteile von ccm zur Verwendung gelangten, zur Vergleichung benutzt wurden. Um auf den Gehalt aus der Färbung schliessen zu können, ist eine längere Beobachtung und eingehende Beschäftigung mit dieser Methode erforderlich.

„Die eigentümliche Verbindung der Borsäure mit dem Kurkumafarbstoff ist nicht sehr beständig. Der Farbenton wird allmählich, besonders beim Stehen am Licht oder beim Erwärmen blasser und schliesslich verschwindet die Färbung ganz. Beim Erwärmen des Salzsäure-Alkoholgemisches auf etwa 50 Grad macht die Rosafärbung einer mehr gelblichen Platz, doch tritt beim Abkühlen der volle Farbenton wieder ein. Wird die Lösung dagegen bis zum Sieden erhitzt und dann abgekühlt, so tritt die Rosafärbung nur schwach ein. Schon die Temperaturerhöhung beim Vermischen des Alkohols mit der Salzsäure bewirkt, dass der Farbenton des ganzen Gemisches ein etwas gelblicher ist. Kühlt man die Mischung nicht ab, dann empfiehlt es sich, dieselbe etwa 2 Stunden stehen zu lassen, ehe man durch Vergleich mit der Farbenskala die Stärke der Färbung bestimmt.“ Aus den angegebenen Gründen ist es

[1]) Zeitschr. f. U. d. Nahrgs.- u. Genussmittel 1902. 5. 721.

nach *Hebebrand* ratsam, die Farbenskala stets frisch herzustellen, was ja eine leichte Arbeit ist.

Bei der Empfindlichkeit der Reaktion ist es selbstverständlich, dass stets unter genau denselben Bedingungen gearbeitet werden muss. Wesentlich ist auch, dass die Salzsäure sehr stark ist. Bei Verwendung von 25 %iger Salzsäure erhält man eine ganz andere, mehr bräunliche Färbung als mit der rauchenden Säure, ebenso wenn man an Stelle von 15 ccm Alkohol 10 ccm und 5 ccm Wasser verwendet.

A. Bestimmung in Fleischwaren:

„Besseren Wurstsorten, welche wenig leimgebende Substanzen enthalten, kann man die Borsäure mit Wasser entziehen, nicht aber den billigeren Sorten, da die wässerigen Auszüge dieser, selbst mit Hilfe des Heisswassertrichters, zu langsam filtrieren. Hier empfiehlt sich die Verwendung von verdünntem Alkohol (2. Vol. Alkohol, 1 Vol. Wasser). Zur Ausführung der Bestimmung werden 20 g in einem Mörser zerriebene Wurst etwa eine halbe Stunde lang im Wasserbade mit etwa 100 ccm wässerigem Alkohol erhitzt. Um einen Verlust durch Verflüchtigung der Borsäure zu vermeiden, ist die Verwendung eines Rückflusskühlers (einfache Glasröhre) ratsam. Die alkoholische Lösung wird auf ein Filter gebracht, der Rückstand noch zweimal mit Alkohol ausgekocht und schliesslich auf dem Filter mit heissem Alkohol nachgewaschen. Ein aliquoter Teil des auf ein bestimmtes Volumen gebrachten Filtrats wird dann schwach alkalisch gemacht, zur Trockne eingedampft und verascht. Eine Fehlerquelle könnte in dem Umstande liegen, dass etwa gebildeter Borsäure-Äthylester beim Eindampfen der schwach alkalischen Lösung verdunstet, ehe Verseifung desselben eintritt. Bei den von *Hebebrand* ausgeführten Kontrollanalysen hat diese Fehlerquelle keine Rolle gespielt. Um in allen Fällen sicher zu gehen, empfiehlt es sich, das alkalisch gemachte Filtrat vor dem Eindampfen kurze Zeit am Rückflusskühler zu erhitzen.“

B. Bestimmung in Margarine.

Hebebrand schmilzt 20 g der Probe in einem Becherglas und schüttelt im Schütteltrichter 3 mal mit heissem Wasser aus. Die trübe, wässerige Lösung wird in einem 300 ccm haltigen Kolben nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt und filtriert.

Vom Filtrat werden 150 ccm nach Zusatz von möglichst wenig Sodalösung eingedampft.

Beim Vergleich der erwähnten Methoden kommen für die praktischen Bedürfnisse des Nahrungsmittelchemikers nur die Verfahren nach *Joergensen*, *Partheil* und *Hebebrand* in Frage, wobei dem Joergensen'schen schon aus dem Grunde der Verzug gebührt, weil die Methode keinen Apparat beansprucht, wie solcher bei dem Partheil-Rose'schen Verfahren notwendig ist.

Für gerichtliche Fälle hat das *Partheil*'sche Verfahren den Umstand voraus, dass die vorhandene Borsäure in Streitfällen der gefundenen Menge nach rein vorgelegt werden kann, was die anderen Verfahren nicht bieten.

Hebebrands colorimetrischer Nachweis ist originell, bezüglich des quantitativen Verhältnisses wird es sich aber nicht überall Freunde erwerben, da reichlich Beobachtung dazu gehört, die gleichen Mengen, wie sie chemisch analytisch gefunden sind, auch colorimetrisch zu bestimmen.

Wenngleich die Ansichten der Chemiker in Bezug auf das Verfahren nach *Gooch* geteilt sind, liefert dasselbe bei der wissenschaftlichen Untersuchung anorganischer Stoffe ausserordentlich genaue Werte, für Nahrungsmittelanalysen dagegen ist es zu umständlich. Leider muss ich bekennen, dass auch die von mir ausgearbeitete Methode der Bestimmung als Borphosphat das gleiche Schicksal teilt.

Lebenslauf.

Verfasser vorliegender Arbeit, Johannes Prescher, evangel. Confession wurde am 12. August 1867 als Sohn des Kaufmanns Heinrich Prescher und seiner Ehefrau Katharina, geb. Güth zu Gelnhausen (Hessen-Nassau) geboren. Von Ostern 1873 bis Ostern 1879 besuchte derselbe die erste Bürgerschule in seiner Vaterstadt Gelnhausen und trat hierauf in das Gymnasium zu Hanau ein. Er verliess dasselbe Ende 1884, um sich dem Apothekerberufe zu widmen. Seine Universitätsstudien begann er in Würzburg W. S. 1890–91 und hörte die Collegs der Herren Professoren:

Emil Fischer, Medicus, Roentgen, von Sachs und Wislicenus. W. S. 1892—93 setzte er seine Studien in Erlangen fort, wo er die Vorlesungen der Herren Professoren:

Ebert, Otto Fischer, Rees und Wiedemann hörte.

Im S. S. 1900 war derselbe immatrikulirt in Marburg und besuchte dort die Vorlesungen des Herrn Professor Gadamer. Nebenbei arbeitete er praktisch in der agrikulturchemischen Versuchsstation für den Reg.-Bez. Kassel unter Herrn Professor Dieterich. In Hamburg nahm er W. S. 1900—1901 teil an den Vorträgen der Herren Professoren:

Dennstedt, Göhlich, Gottsche und Vogtlaender und war als Assistent thätig in der chem. techn. Versuchsstation von Herrn Dr. Passow. Seit S. S. 1901 nahm er das Studium wieder in Würzburg auf und besuchte hier die Vorlesungen der Herren Professoren:

Dieudonné, Kraus, Lehmann, Medicus, Johannes Müller, Schell, Tafel und Wien und der Herren Privatdozenten: Ley und Reitzenstein.

Zu Beginn des W. S. 1901—02 bestand er das chem. Verbandsexamen, in W. S. 1902—03 die Hauptprüfung für Nahrungsmittelchemiker.

Im W. S. 1901—02 begann derselbe im technolog. Institute auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Medicus vorliegende Arbeit, die er mit Ablauf des S. S. 1903 beendigen konnte.

Allen meinen verehrten Herren Lehrern sei an dieser Stelle für die erhaltenen Anregungen bestens gedankt.